

8/9/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(C) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

004322332

WPI Acc No: 1985-149210/ 198525

XRAM Acc No: C85-065016

Polycarbonate resin compsns. which do not corrode moulds - are prepd. by
blending partial ester(s) of aliphatic satd. carboxylic acids and
polyhydric alcohol(s) wt. the resin

Patent Assignee: IDEMITSU PETROCHEM CO (IDEM)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 60081245	A	19850509	JP 83189969	A	19831013	198525 B
JP 87034791	B	19870729				198733

Priority Applications (No Type Date): JP 83189969 A 19831013

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 60081245	A		5		

Abstract (Basic): JP 60081245 A

Compsns. are prepd. by blending 0.001-0.5wt.% (1) partial esters of
aliphatic satd. monovalent carboxylic acids and polyvalent alcohols
with (2) polycarbonate resins contg. 15-150 ppm (in Cl atom) chlorine
cpds.

(2) is prepd. by reacting divalent phenols with carbonate
precursors, e.g., phosgene in the presence of acid acceptors and
molecular wt.-controllers in solvents, e.g., methylene chloride. Pref.
(2) has a viscosity average mol. wt. 15,000-35,000. Pref. (1) includes
stearic acid monoglyceride, stearic acid diglycerine monoester,
palmitic acid monoglyceride, sorbitan monostearate.

In an example, polycarbonate resin (contg. 120 ppm methylene
chloride and of viscosity average mol. wt. 21000) and 0.06wt.% stearic
acid monoglyceride were kneaded and injection-moulded into a plane
plate using a carbon steel mould. After 200 sheets of plates were
moulded, the mould used was left at room temp. for 24 hrs. The mould
did not rust.

0/0

Title Terms: POLYCARBONATE; RESIN; COMPOSITION; CORROSION; MOULD;
PREPARATION; BLEND; ESTER; ALIPHATIC; SATURATE; CARBOXYLIC; ACID; POLY;
HYDRIC; ALCOHOL; WEIGHT; RESIN

Derwent Class: A23

International Patent Class (Additional): C08K-005/10; C08L-069/00

File Segment: CPI

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-81245

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)5月9日

C 08 L 69/00
C 08 K 5/10

CAM

6911-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 ポリカーボネート樹脂組成物

⑯ 特 願 昭58-189969

⑰ 出 願 昭58(1983)10月13日

⑱ 発 明 者 野 長 瀬 尚 樹 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1660番地
⑱ 発 明 者 箕 岡 敬 芳 市原市青葉台3丁目1番地
⑱ 発 明 者 西 山 茂 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1660番地
⑲ 出 願 人 出光石油化学株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
⑳ 代 理 人 弁理士 津 国 肇

明 細 書

1. 発明の名称

ポリカーボネート樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. 塩素原子量に換算して15~150ppmの塩素化合物を含有するポリカーボネート樹脂に、脂肪族飽和一価カルボン酸と多価アルコールとの部分エステルを0.001~0.5重量%配合して成ることを特徴するポリカーボネート樹脂組成物。

2. 該部分エステルの添加量が0.03~0.1重量%である特許請求の範囲第1項記載のポリカーボネート樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の技術分野〕

本発明は成形時に用いる金型を腐食することのないポリカーボネート樹脂組成物に関する。

〔発明の技術的背景とその問題点〕

ポリカーボネート樹脂の成形品は、射出成形法、中空成形法、圧縮成形法、回転成形法など種々の成形法で成形されている。

しかしながら、これら成形法にあっては成形温度が通常250~320℃と高温であるため、成形金型が腐食され易いという問題を生じている。とくに、表面にメッキ処理を施していないような精密金型、又は金型部分の腐食は著しい。

金型が腐食すると、①得られた成形品の外観が不良となる、②成形品の離型性が低下する、③成形品の寸法精度が低下する、④金型の耐用年数は短縮する、などの工業的には不都合な事態を招く。

〔発明の目的〕

本発明は、その成形時に金型を腐食しないポリカーボネート樹脂組成物の提供を目的とする。

〔発明の概要〕

本発明者らは、上記した金型腐食の原因を見出すべく鋭意研究を重ねた結果、その主原因は、ポリカーボネート樹脂の製造過程で該樹脂に含有される塩化メチレンのような塩素化合物が成形時に熱分解して塩化水素などを発生するという点にあることを知り得た。

すなわち、ポリカーボネート樹脂の工業的な製造法としては広く溶剤法が適用されているが、この溶剤法は、通常塩化メチレンの存在下で、二価フェノールとカーボネート前駆体とを反応させるものである。したがって、この溶剤法で製造されたポリカーボネート樹脂には必然的に塩化メチレンが残留して含有されることになる。そして、この塩化メチレンは、成形時に適用される成形温度によって熱分解して塩化水素を発生し、この塩化水素が金型を腐食することになる。

以上の知見に基づいて金型の腐食防止問題を考察した場合、第1の対策と推定できるものは、ポリカーボネート樹脂の製造時に塩化メチレン等の塩素化合物を完全に除去することであり、第2の対策と推定できるものは、ある程度の塩化メチレンが含有されていてもこれらが成形時に熱分解して塩化水素を発生するという事態を抑制することである。

第1の対策は、従来から行なわれている生成ポリマーの溶媒等除去操作を一層徹底して行なえば

よい。しかしながら、この場合には除去操作に長大な運転時間が必要となり、ポリカーボネート樹脂の生産性を著しく低下させてしまうので、工業的に有利な対策ということとはできない。

したがって、本発明者らは第2の対策の観点に立って研究を進めた。その結果、驚くべきことには、多少の塩素化合物を含有するポリカーボネート樹脂であっても、それに所定の部分エステルを所定量配合すると、金型の腐食が防止されたとの知見を得、本発明のポリカーボネート樹脂組成物を開発するに至った。

すなわち、本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、塩素原子量に換算して15~150ppmの塩素化合物を含有するポリカーボネート樹脂に、脂肪族飽和一価カルボン酸と多価アルコールとの部分エステルを0.001~0.5重量%添加して成ることを特徴とする。

本発明組成物のベースとなるポリカーボネート樹脂は、溶剤法、すなわち、塩化メチレン等の溶剤中で、公知の酸受容体、分子量調整剤の存在

下、二価フェノールとホスゲンのようなカーボネート前駆体との反応によって製造される樹脂である。

ここで、使用し得る二価フェノールとしてはビスフェノール類が好ましく、とくに、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)が好ましい。また、ビスフェノールAの一部又は全部を他の二価フェノールで置換したものであってもよい。ビスフェノールA以外の二価フェノールとしては、例えば、ヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)アルカン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロアルカン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテルのような化合物又はビス(3,5-ジプロモ-4-ヒドロキシフェニル)プロパンのようなハロゲン化ビスフェノール類をあげることができる。これら二価フェノールのホモポリマー又は2

種以上のコポリマー若しくはブレンド物であってもよい。更には、多官能性芳香族化合物を二価フェノール及び/又はカーボネート前駆体と反応させた熱可塑性ランダム分岐ポリカーボネートであってもよい。

このポリカーボネート樹脂において、含有されてよい塩素化合物の許容量は塩素原子量に換算して15~150ppmの範囲内である。15ppm未満の場合には本発明にかかる処置を施すことの必要性は小さい。150ppmを超えると、後述する部分エステルの配合効果は発揮されなくなる。

塩素化合物が例えば塩化メチレンの場合、樹脂中の塩化メチレンの許容量は20~150ppm、とくに40~120ppmであることが効果との関係では好ましい。

また、用いるポリカーボネート樹脂は、成形性、部分エステルの配合円滑化の点からして、その粘度平均分子量が15000~35000のものが好適である。

本発明の樹脂組成物においては、上記したよう

なポリカーボネート樹脂に後述する部分エステルを0.001~0.5重量%配合して構成される。配合量が0.001重量%未満の場合には、配合効果、すなわち金型の腐食防止効果が小さく、また0.5重量%を超えてもその配合量に相当する腐食防止の効果は得られないばかりではなく、かえって樹脂組成物の耐熱性が低下してしまう。好ましくは0.03~0.1重量%である。

本発明に用いる部分エステルは、脂肪族飽和一価カルボン酸と多価アルコールとの部分エステルであり、とくにモノエステルが好適である。このエステルが、15重量%以下の飽和エステル、脂肪酸、アルコール等を含有していても不都合はない。部分エステルであることが必要である理由は明らかではないが、おそらく、そこに存在するエステル結合と水酸基との両者が金型腐食防止に有効に作用するものと推定される。

部分エステルにおける脂肪族飽和一価カルボン酸としては、炭素数10~24のものが好ましい。とくに炭素数12~20のものが好適である。具体的に

は、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘニン酸などをあげることができる。

また、多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、エチルエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコールなどの二価アルコール；プロパントリオール、メチルプロパントリオール、ブタントリオール、ペンタントリオール、ヘキサントリオールなどの三価アルコール；エリトリット、ペンタエリトリット、ジグリセリン、ソルビタンなどの四価アルコール；アドニット、アラビットなどの五価アルコール；アリット、タリット、ソルビット、マンニットなどの六価アルコールのいずれかをあげることができる。とくに、三価アルコール、四価アルコールは好ましい。

かくして、本発明で用いる好適な部分エステルとしては、例えばステアリン酸モノグリセリド、ステアリン酸ジグリセリンモノエステル、パルミチン酸モノグリセリド、ソルビタンモノステア

レートとすることができる。

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、次のようにして製造することができる。すなわち、まず第1には、上記したポリカーボネート樹脂の重合前又は重合中に上記部分エステルを所定量配合してそのまま重合反応を進める方法、第2には、ポリカーボネート樹脂の粉末又はペレットに上記部分エステルを機械的に混合し、しかるのち溶融混練する方法、第3には、ポリカーボネート樹脂のペレットに部分エステルをまぶす方法である。第3の方法の場合には、いわゆる混練である。

なお、このときに、酸化防止剤、熱安定剤、離型剤、難燃剤、顔料等の各種添加剤；無機充填剤、ガラス繊維等の各種補強材を適宜に配合することもできる。

〔発明の実施例〕

実施例 1~11

常法により、ビスフェノールAとホスゲンとを塩化メチレン中で反応させ、表に示したように、その粘度平均分子量、塩化メチレン含有量の異なる

各種のポリカーボネート樹脂を用意した。

つぎに、部分エステルとして A：ステアリン酸モノグリセリド、B：ステアリン酸ジグリセリンモノエステル、C：パルミチン酸モノグリセリド、D：ソルビタンモノステアレートを用意した。

これら部分エステルをポリカーボネート樹脂の粉末に表に示した割合で配合して混練したのち射出成形に供し、以下のような金型腐食試験、黄色度試験、アイゾット衝撃強さ測定試験を行なった。その結果を一括して表に示した。

金型腐食試験：炭素鋼(S55C)製の金型を用い

て射出成形法（成形温度300℃）により縦7cm横4cm厚み3.2mmの平板を200枚成形したのち、使用済みの金型を室温中で24時間放置しそのときの表面状態を目視観察して評価した。評価の指数はつぎのとおりである。

評価0：さび発生なし

評価 1 : 点性発生

評価 2 : 部分的に褐色のさび発生

評価 3 : 全面に褐色のさび発生

黄色度 : 射出成形法 (成形温度 320℃) で縦

7cm 横 4cm 厚み 3.2mm の平板を成形

し、スガ試験機製の色度計 (S7ン

ドM カラーコンピューター SM-3CH)

を用いて黄色度 (YI) を測定した。表

中、(イ) は通常の射出成形品、

(ロ) は射出成形機内で30分間樹脂

を滞留させたのちに成形した射出成

形品

アイゾット衝撃強さ : ASTM D256 に準拠して

測定

	ポリカーボネート樹脂		部分エステル		試験	試験結果		
	粘度平均分子量	(*) 塩化メチレン含量 (ppm)	種別	添加量 (wt%)		金型腐食試験 (詳細)	黄色度 (YI)	
							(イ)	(ロ)
実例 1	21000	120	A	0.06	0	2.1	7.2	82
	"	80	"	0.09	"	2.2	7.3	"
	"	"	"	0.06	"	2.1	8.2	"
	"	"	"	0.03	"	2.3	8.1	"
	"	50	"	0.08	"	2.2	6.8	"
	"	120	B	"	"	2.9	8.8	"
	"	80	"	"	"	2.9	8.8	"
	"	50	"	"	"	2.8	8.4	"
比較例 1	23500	120	C	"	"	2.7	8.5	94
	"	80	"	"	"	2.7	8.4	"
	"	80	D	"	"	2.8	9.6	"
	21000	120	-	-	3	2.3	8.4	82
	"	80	-	-	2	2.3	9.3	"
	"	50	-	-	1	2.1	7.0	"
	"	80	A	0.8	0	2.8	23.4	"
	"	"	"	0.0005	2	2.1	8.3	"
	"	"	B	"	"	2.8	9.2	"
	23500	"	C	"	"	2.7	7.8	84
	"	"	D	"	"	2.8	7.8	"

(*) ポリカーボネート樹脂をジクロロエタン中に投入し、抽出された塩化メチレンの量をガスクロマトグラフィーで測定した。